

jp2001518926/pn

L5 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN  
ACCESSION NUMBER: 1998-531929 [45] WPINDEX  
DOC. NO. CPI: C1998-159641  
TITLE: Naphtho[1,2-b]pyran compound - may be combined with  
polymeric host material, e.g. plastic or glass, to make  
sun-glass lens, ophthalmic lens or window.  
DERWENT CLASS: A60 A89 E13 E23 G06 P81 P83  
INVENTOR(S): CLARKE, D A; CORNS, S N; GABBUTT, C D; HEPWORTH, J D;  
HERON, B M; PARTINGTON, S M  
PATENT ASSIGNEE(S): (ROBI-N) ROBINSON LTD JAMES  
COUNTRY COUNT: 20  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
WO 9842693	A2	19981001	(199845)*	EN	21	C07D311-00	
RW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE							
W: GB JP US							
GB 2338479	A	19991222	(200002)			C07D311-92	
EP 971914	A2	20000119	(200009)	EN		C07D311-00	
R: BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL							
US 6248264	B1	20010619	(200137)			G02B005-23	
GB 2338479	B	20010905	(200152)			C07D311-92	
JP 2001518926	W	20011016	(200176)		29	C07D311-92	<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
WO 9842693	A2	WO 1998-GB904	19980325
GB 2338479	A	WO 1998-GB904	19980325
		GB 1999-22330	19990921
EP 971914	A2	EP 1998-913902	19980325
		WO 1998-GB904	19980325
US 6248264	B1	WO 1998-GB904	19980325
		US 1999-381809	19991101
GB 2338479	B	WO 1998-GB904	19980325
		GB 1999-22330	19990921
JP 2001518926	W	JP 1998-545246	19980325
		WO 1998-GB904	19980325

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
GB 2338479	A Based on	WO 9842693
EP 971914	A2 Based on	WO 9842693
US 6248264	B1 Based on	WO 9842693
GB 2338479	B Based on	WO 9842693
JP 2001518926	W Based on	WO 9842693

PRIORITY APPLN. INFO: GB 1997-6202 19970325  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: C07D311-00; C07D311-92; G02B005-23

SECONDARY: C03C004-06; C07D491-04; C07D493-04; C07D495-04;  
 C08K005-15; C08K005-1545; C08K005-18; C08K005-3415;  
 C08K005-357; C09K009-02; G02C007-10; G03C001-73  
 ADDITIONAL: C07D491-052; C08L101-00  
 INDEX: C07D209:00, C07D311:00; C07D209:00, C07D311:00,  
 C07D491-04; C07D311:00, C07D333:00, C07D495-04;  
 C07D209:00, C07D311:00, C07D491-052; C07D209:00,  
 C07D311:00, C07D491-04; C07D311:00, C07D333:00,  
 C07D495-04

BASIC ABSTRACT:

WO 9842693 A UPAB: 19981111

A naphtho[1,2-b]pyran of formula (I) is claimed, where R1, R2 = unsubstituted, mono-, di- or poly-substituted aryl groups, phenyl and naphthyl and heteroaryl group; R5 = linear or branched 1-10 C alkyl, 1-20 C cycloalkyl, 1-20 C bicycloalkyl, 1-20 C polycycloalkyl, linear or branched 1-10 C perhalo-alkenyl, linear or branched 1-10 C alkenyl, 1-10 C alkynyl, linear or branched 1-10 C alkoxy, linear or branched 1-10 C alkylthio, linear or branched 1-10 C alkoxy (linear or branched 1-10 C alkyl), linear or branched 1-10 C hydroxyalkyl, linear or branched 1-10 C aminoalkyl, aryl, phenyl, heteroaryl, halogen, nitrile, nitro, amino, linear or branched 1-20 C alkoxy carbonyl, hydroxyl, formyl, acetyl, amido, 1-5 C alkyl amido, 1-5 C dialkylamido, aroyl, benzoyl, alkyl 1-5 C amino, dialkyl 1-5 C amino, arylamino, diarylamino, aryl 1-5 C alkylamino and cyclic amino group, arylsulphinyl, aryl-sulphonyl, aryl sulphonyl, linear or branched 1-10 C alkyl sulphonyl, P(O)(O-1-10C alkyl)2 or is an alkenyl function of formula (a); R11 and/or R12 and/or R13 = hydrogen (H) or R5; R3, R4, R6, R8 and R10 = H, R1, R2 or R5; and R7 and/or R9 = H or an amino group provided that R7 and R9 are not both hydrogen.

Also claimed is a polymeric host material, e.g. glass or plastic, including the above naphtho[1,2-b]pyran.

USE - The naphtho compounds may be combined with the polymeric host material such as plastic or glass to make a window, optical filter, an ophthalmic lens or a sun-glass lens (all claimed). The windows can be used for vehicles such as cars, aircraft and ships and for architectural uses e.g. windows for homes and for photochromic stained glass windows.

ADVANTAGE - The compounds show high induced optical density and rapid bleaching of the brown, red/brown coloured form. Due to the high induced optical density, a smaller amount of the photochromic compound needs to be used, which results in reduced costs and a reduction in any undesirable colour that the photochromic materials may impart.

Dwg.0/0

FILE SEGMENT: CPI GMPI  
 FIELD AVAILABILITY: AB; GI; DCN  
 MANUAL CODES: CPI: A12-L02A; A12-L03; A12-R04; E05-G09D; E05-H;  
 E06-A03; E06-C; E06-E05; E26-B; G04-A01

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-518926  
(P2001-518926A)

(43) 公表日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 D 311/92	1 0 1	C 0 7 D 311/92	1 0 1
491/052		491/052	
493/04	1 0 1	493/04	1 0 1 A
495/04	1 0 1	495/04	1 0 1
	1 0 3		1 0 3
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-545246  
 (86) (22) 出願日 平成10年3月25日 (1998. 3. 25)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年9月27日 (1999. 9. 27)  
 (86) 国際出願番号 P C T / G B 9 8 / 0 0 9 0 4  
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 4 2 6 9 3  
 (87) 国際公開日 平成10年10月1日 (1998. 10. 1)  
 (31) 優先権主張番号 9 7 0 6 2 0 2 . 0  
 (32) 優先日 平成9年3月25日 (1997. 3. 25)  
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), GB, JP, US

(71) 出願人 ジェームス・ロビンソン・リミテッド  
 イギリス国、エイチディー1・6ビーユー、  
 フッダースフィールド、ビー・オー・  
 ボックス 83、ヒルハウス・レーン  
 (72) 発明者 クラーク、デビット・アラン  
 イギリス国、エイチディー6・3エックス  
 ディー、ブリッグハウス、ラストリック、  
 ウェントウォース・コート 23  
 (72) 発明者 ヘロン、バーナード・マーク  
 イギリス国、エイチユー15・1イービー、  
 ヨークシャー、イースト・ライディング、  
 ブロー、ウェルトン・ロード 63  
 (74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中間的な着色のフォトクロミックな2H-ナフト [1, 2, -b] ピランおよび複素環ピラン

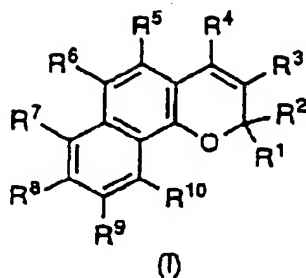
## (57) 【要約】

一般式 (I) (式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は各々非置換、モノ置換、ジ置換またはポリ置換のアリール基である、フェニルおよびナフチルおよびヘテロアリール基から選択され、R<sup>5</sup> は直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> シクロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ビシクロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ポリシクロアルキル、直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ハロアルキル、直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> パーハロアルキル、直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキニル、直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルコキシ、直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキルチオ、直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルコキシ (直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキル)、直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ヒドロキシアルキル、直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アミノアルキル、アリール、フェニル、ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、ニトロ、アミノ、直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> アルコキシカルボニル、ヒドロキシル、ホルミル、アセチル、アミド、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> アルキルアミド、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ジアルキルアミド、アロイル、ベンゾイル、アルキル C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> アミノ、ジアル

キル C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> アミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリール C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> アルキルアミノおよび環状アミノ基、アリールスルフィニル、アリールスルファニル、アリールスルホニル、直鎖または分岐 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキルスルホニル、P (O) (O-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> アルキル) から選択されるか、または一般式 (a) のアルケニル基 (式中、R<sup>11</sup> および/または R<sup>12</sup> および/または R<sup>13</sup> は水素または R<sup>5</sup> である) であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>8</sup> および R<sup>10</sup> は各々水素、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> または R<sup>5</sup> であり；R<sup>7</sup> および/または R<sup>9</sup> は水素またはアミノ基 (ただし R<sup>7</sup> および R<sup>9</sup> は両方とも水素ではない) である。) で表されるナフト [1, 2-b] ピラン。この化合物はポリマーホスト材料、例えばプラスチックまたはガラスと組み合わせてサングラスレンズ、眼科レンズまたは窓を作ることができる。

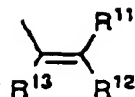
## 【特許請求の範囲】

## 1. 一般式 (I)



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々非置換、モノ置換、ジ置換またはポリ置換のアリール基である、フェニルおよびナフチルおよびヘテロアリール基から選択され、

R<sup>3</sup>は直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>ビスシクロアルキル、C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>ポリシクロアルキル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>ハロアルキル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>パーハロアルキル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>パーハロアルケニル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルケニル、C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキニル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルコキシ、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキルチオ、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルコキシ（直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル）、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>ヒドロキシアルキル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アミノアルキル、アリール、フェニル、ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、ニトロ、アミノ、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>アルコキシカルボニル、ヒドロキシル、ホルミル、アセチル、アミド、C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>アルキルアミド、C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>ジアルキルアミド、アロイル、ベンゾイル、アルキルC<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>アミノ、ジアルキルC<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>アミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリールC<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>アルキルアミノおよび環状アミノ基、アリールスルフィニル、アリールスルファニル、アリールスルホニル、直鎖または分岐C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキルスルホニル、P(O)(O—C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>アルキル)<sub>2</sub>から選択されるか、または下記一般式のアルケニル基であり、



(式中、 $R^{11}$ および/または $R^{12}$ および/または $R^{13}$ は水素または $R^5$ である)

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ および $R^{10}$ は各々水素、 $R^1$ 、 $R^2$ または $R^5$ であり、

$R^7$ および/または $R^9$ は水素またはアミノ基（ただし $R^7$ および $R^9$ は両方とも水素ではない）である。）

で表されることを特徴とするナフト [1, 2-b] ピラン。

2.  $R^7$ および/または $R^9$ のアミノ基が、アミノ、直鎖または分岐アルキル  $C_1-C_{10}$ アミノ、直鎖または分岐ジアルキル  $C_1-C_{10}$ アミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリール直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ アルキルアミノおよび環状アミノ基から選択されることを特徴とする請求項1記載のナフト [1, 2-b] ピラン。

3.  $R^1$ および $R^2$ のヘテロアリール基が、チエニル、ベンゾ [b] チエニル、フリル、ベンゾ [b] フリル、ピリル、インドリル、ピリジル、キノリル、イソキノリル、ピリミジル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、トリアゾリル、ベンゾトリアゾリルまたはテトラゾリルであることを特徴とする請求項1または2記載のナフト [1, 2-b] ピラン。

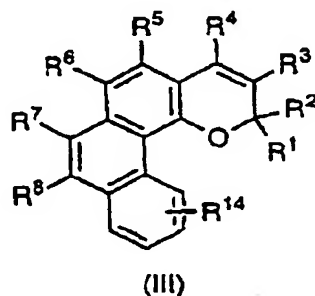
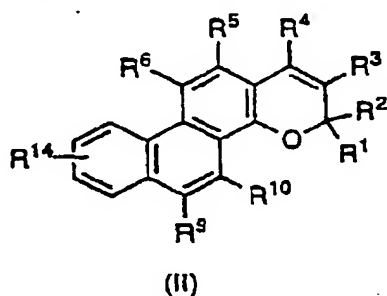
4.  $R^1$ および $R^2$ を表すアリール、ナフチルおよびヘテロアリール基に対する置換基が、直鎖または分岐  $C_1-C_{20}$ アルキル、 $C_1-C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1-C_{20}$ ビスシクロアルキル、 $C_1-C_{20}$ ポリシクロアルキル、直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ ハロアルキル、直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ パーハロアルキル、直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ パーハロアルケニル、直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ アルケニル、 $C_1-C_{10}$ アルキニル、直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ アルコキシ、直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ アルキルチオ、直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ アルコキシ（直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ アルキル）、直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ ヒドロキ

シアルキル、直鎖または分岐  $C_1-C_{10}$ アミノアルキル、アリール、フェニル、

ヘテロアリール、ハロゲン、ニトリル、ニトロ、アミノ、直鎖または分岐 $C_1-C_{20}$ アルコキシカルボニル、ヒドロキシル、ホルミル、アセチル、アミド、 $C_1-C_5$ アルキルアミド、 $C_1-C_5$ ジアルキルアミド、アロイル、ベンゾイル、アルキル $C_1-C_5$ アミノ、ジアルキル $C_1-C_5$ アミノ、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリール $C_1-C_5$ アルキルアミノおよび環状アミノ基、アリールスルフィニル、アリールスルファニル、アリールスルホニル、直鎖または分岐 $C_1-C_{10}$ アルキルスルホニル、 $P(O)(O-C_1-C_{10}アルキル)_2$ から選択されることを特徴とする請求項1、2または3記載のナフト[1, 2-b]ピラン。

5. 環状アミノ基が、アジリジノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、インドリノ、ピペラジノ、 $C_1-C_5$  N-アルキルピペラジノまたはN-アリールピペラジノであることを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載のナフト[1, 2-b]ピラン。

6. 一般式IIまたはIII



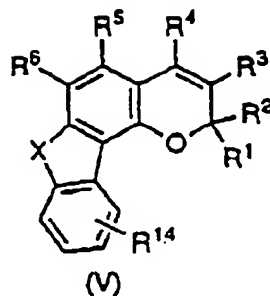
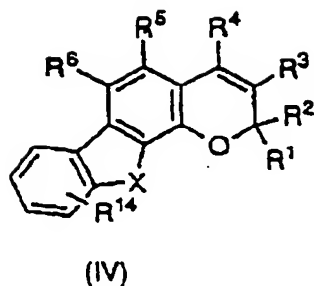
(式中、 $R^{14}$ は $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ および $R^{10}$ の定義と同じである。)

で表されることを特徴とする請求項1ないし5いずれか記載のナフト[1, 2-b]ピラン。

7.  $R^1$ および $R^2$ が各々4-メトキシフェニル、 $R^3$ がメトキシカルボニル、および $R^9$ がモルホリノ、ピロリジノまたはジメチルアミノであることを特

徴とする請求項1記載のナフト[1, 2-b]ピラン。

8. 一般式IVまたはV



(式中、XはO、S、SO、SO<sub>2</sub>、Se、NH、N-直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、N-アリール、N-ヘテロアリール、N-直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ハロアルキル、N-直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>パーハロアルキル、N-直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ヒドロキシアルキル、N-直鎖または分岐C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルコキシアルキル、ベンジル、置換ベンジル、トシルから選択される。)

で表されることを特徴とする請求項6記載のナフト〔1，2-b〕ピラン。

9. XがNMeまたはS、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が各々4-メトキシフェニル、R<sub>3</sub>がメトキシカルボニルであることを特徴とする請求項8記載のナフト〔1，2-b〕ピラン。

10. 請求項1ないし9いずれか記載のナフト〔1，2-b〕ピランを含有することを特徴とするポリマーホスト材料。

11. 材料がプラスチックまたはガラスであることを特徴とする請求項10記載のポリマーホスト材料。

12. 請求項10または11記載のポリマーホスト材料からなることを特徴とする窓、光学ファイバー、眼科レンズまたはサングラスレンズ。

## 【発明の詳細な説明】

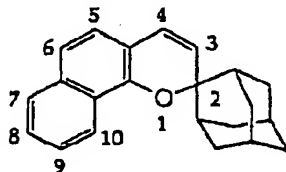
中間的な着色のフォトクロミックな2H-ナフト[1, 2-b]ピラン

および複素環ピラン

本発明はある種の新規なフォトクロミックなピラン誘導体およびその用途に関する。

フォトクロミズムはよく知られた物理現象であり、ある種の化合物で観察される。この現象の詳細な議論は、「フォトクロミズム：分子および系」有機化学研究40、H. ディールおよびH. ボウアスーローレント編、エルセビアー、1990に見出すことができる。

2H-ナフト[1, 2-b]ピラン系は、たとえば米国特許3, 567, 605号および米国特許4, 826, 977号に記載されているように、フォトクロミック効果を発揮し得ることが知られている。米国特許3, 567, 605号は室温で数時間着色したままである2H-ナフト[1, 2-b]ピランの例を提供し、米国特許4, 826, 977号は、他の2H-[1]ベンゾピランおよび異性体のナフトピラン系の中で、一連の黄色／橙色着色の2位にスピロアダマンタン基を含む2H-ナフト[1, 2-b]ピランを記載している。2H-ナフト[1, 2-b]ピラン系（この例ではC-2においてスピロアダマンタン基で置換されている）の基本的な構造単位を下記に示す。



一連の紫色／青色着色の2-(4-アミノフェニル)-2-アルキル-2H-ナフト[1, 2-b]ピランも米国特許4, 818, 096号に記載されている。

他の2H-[1]ベンゾピランおよび異性体のナフトピランの中で、2位の置換基の1つとしてシクロプロピル基を有する一連のフォトクロミックな2H-ナフト[1, 2-b]ピランがWO92/01959に記載されている。化合物2

ーシクロプロピル-2-p-メトキシフェニル-5-メチル-2H-ナフト[1



、2-b]ピランおよびいくつかの他の類似体は特別な新しい関心を引くものであることも述べられているが、このような関心を立証する根拠または5-メチル基の何らかの重要性に関する根拠はまったく示されていないかった。

米国特許5,066,818(1991)には「化合物2,2-ジフェニル-2H-ナフト[1,2-b]ピランも室温で近紫外光に露光すると着色するが、相応な時間のうちには脱色しない。メタおよびパラ位でのフェニル置換基の置換はこれらの化合物の脱色速度にほとんど影響しない。」と述べられている。

異性体の3,3-ジアリール-3H-ナフト[2,1-b]ピランで示されるフォトクロミック性との比較で、光照射下で達成される2,2-ジアリール-2H-ナフト[1,2-b]ピランの非常に高い光学濃度と、照射光源除去時のそれらの遅い付随退色(脱色)が、B.ファン・ゲメルトラ(Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, 246, 67)により最近になって言及されている。2,2-ジアリール-2H-ナフト[1,2-b]ピランの比較的遅い付随退色は、開環した(着色した)キノイド/双性イオン形において立体的な込み合いがないことによって合理的に説明されている。このような立体的な込み合いは、3,3-ジアリール-3H-ナフト[2,1-b]ピランの開環形には存在すると考えられており、それらの比較的速い退色の原因を示している。

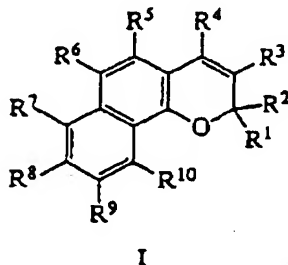
ピルキントン・ブラザーズ・リミテッドも、研究情報においてフォトクロミック材料の退色に関して述べている。2つの構造的に類似の濃く着色するフォトクロミックな2,2-ジアリール-2H-ナフト[1,2-b]ピラン、すなわち2,2-ビス(4-メトキシフェニル)-5,6-ジメチル-2H-ナフト[1,2-b]ピランおよび2-(4-メトキシフェニル)-2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-5,6-ジメチル-2H-ナフト[1,2-b]ピランが記載されており、これらはメチル置換されていない類似体と比較して著しく向上した付随退色を示している。これらの高い退色速度は5および6位でのメチル基の合わさった存在に起因しており、これらのメチル基は開環した(着色した)キノイド/双性イオン形に立体的な圧力を及ぼし、無着色のナフトピラン系への閉環を促進するといわれている。しかし、ピルキントンpicによって記載された

5および6位の両方に置換基を有するこれらの高速退色材料は作るのが困難であり、長い多段プロセスを要し、このことはこれらを商業的に興味のないものにしてている。このようにこれらの2, 2-ジアリール化合物において速い退色を達成するために5および6位に2つの置換基を用いることは、製造上の複雑性という不都合がある。

2つの最近の米国特許5, 458, 814号および5, 514, 817号は、一連の高速退色する強い黄色-赤色/紫色着色の2, 2-ジアリール-2H-ナフト[1, 2-b]ピランおよびフェナンストピランの合成を記載しており、これらは5-置換基を有するかまたは5, 6-ジ置換されている。

我々は、これらの公知のフォトクロミック化合物を研究し、強い発色のためには、2, 2-ジアリール置換基を有する化合物が好ましいことを見出した。また、これらの2, 2-ジアリール-2H-ナフト[1, 2-b]ピランにおける5-置換基の存在は、光照射により生じた色の速い退色を確実にする。さらに我々は、褐色および褐色/赤色のフォトクロミックな2, 2-ジアリール-2H-ナフト[1, 2-b]ピランが、前記の2, 2-ジアリール-2H-ナフト[1, 2-b]ピランを7または9位でアミノ基によって置換した場合に得られることを見出した。

本発明によれば、式Iのフォトクロミック化合物が提供される。



上記図式Iにおいて、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々非置換、モノ置換、ジ置換またはポリ置換のアリール基、すなわちフェニルおよびナフチル、好ましくはモノ置換またはジ置換のフェニルおよびナフチルから選択される。さらに、R<sup>1</sup>およびま

たはR<sup>2</sup>は以下のヘテロアリール基、すなわちチエニル、ベンゾ[b]チエニル

、フリル、ベンゾ [b] フリル、ピリル、インドリル、ピラジル、キノリル、イソキノリル、ピリミジル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリルから選択することもできる。

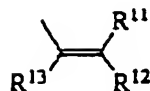
$R^1$  および  $R^2$  を表すアリールおよびヘテロアリール基に対する置換基は、 $C_1-C_5$  アルキル、 $C_1-C_5$  ハロアルキル、 $C_1-C_5$  アルコキシ、 $C_1-C_5$  アルコキシ ( $C_1-C_5$  アルキル)、アミノ- $C_1-C_5$  アルキル、ヒドロキシ- $C_1-C_5$  アルキル、ハロゲン、アミノ、アルキル  $C_1-C_5$  アミノ、ジアルキル  $C_1-C_5$  アミノおよび環状アミノ基 (例えば、アジリジノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、インドリノ、ピペラジノ、 $C_1-C_5$  N-アルキルピペラジノ) が挙げられる。

フェニル、アリールおよびヘテロアリール環の置換基は、o-、m-または p-位に位置することができる。代表的には、各々のフェニル基は 3 以下の置換基を含む。

$R^3$  および  $R^4$  は水素である。

$R^5$  は  $C_1-C_{10}$  アルキル、 $C_1-C_{10}$  ハロアルキル、 $C_1-C_{10}$  パーフフルオロアルキル、 $C_1-C_5$  パーフフルオロアルケニル、 $C_1-C_5$  アルケニル、 $C_1-C_5$  アルキニル、 $C_1-C_{10}$  アルコキシ、 $C_1-C_{10}$  パーフフルオロアルコキシ、 $C_1-C_5$  アルコキシ ( $C_1-C_5$  アルキル)、 $C_1-C_5$  ヒドロキシアルキル、ハロゲン、ニトリル、ニトロ、アミノ、 $C_1-C_5$  アルキルアミノ、 $C_1-C_5$  ジアルキルアミノ、環状アミノ (例えば、アジリジノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、インドリノ、ピペラジノ、 $C_1-C_5$  N-アルキルピペラジノ)、アリールアミノ、ジアリールアミノ、アリール  $C_1-C_5$  アルキルアミノ、 $C_1-C_5$  オキシアルキル、フェニル、アリール、置換アリール、ナフチル、置換ナフチル、アロイル、置換アロイル、ホルミル、カルボキシル、 $C_1-C_{20}$  アルコキシカルボニル、 $C_1-C_5$  ハロアルキルオキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、置換アリールオキシカルボニルから選択することができる。

$R^5$  は直下に示されるアルケニル基がら選択することもできる。



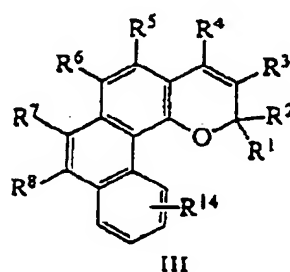
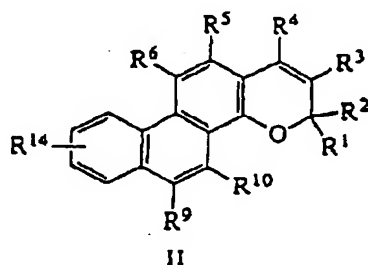
式中、 $\text{R}^{11}$  およびまたは  $\text{R}^{12}$  およびまたは  $\text{R}^{13}$  は式 I 中の  $\text{R}^5$  について上記で特定された置換基から選択される。これらの置換基に加えて、 $\text{R}^{11}$  および  $\text{R}^{12}$  および  $\text{R}^{13}$  は H、CN、 $\text{NO}_2$ 、CHO、 $\text{C}_1-\text{C}_3$  アルコキシカルボニル、ベンゾイル、およびフェニルスルホニルから選択することもできる。

図式 I において、 $\text{R}^6$  および  $\text{R}^8$  および  $\text{R}^{10}$  は、水素および上記の  $\text{R}^5$  について特定された基から選択される。

暗くなった状態で褐色または褐色／赤色を与えるために、 $\text{R}^9$  および  $\text{R}^7$  は、アミノ、アルキル  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  アミノを含む置換アミノ、ジアルキル  $\text{C}_1-\text{C}_3$  アミノ、アリールアルキル  $\text{C}_1-\text{C}_3$  アミノ、ジアリールアミノおよび環状アミノ基（例えば、アジリジノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、インドリノ、ピペラジノ、 $\text{C}_1-\text{C}_3$  N-アルキルピペラジノ）から選択されるが、この選択は説明のためであり限定されない。

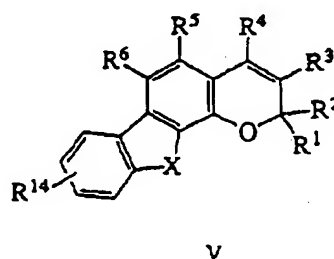
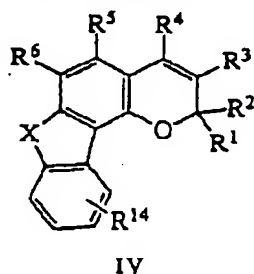
代表的には（必ずというわけではないが） $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  および  $\text{R}^{10}$  から選択される 2 つまたは 3 つの基は水素であるが、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^9$  の少なくとも 1 つはアミノ基である。

式 I の 2 H-ナフト [1, 2, -b] ピラン化合物に加えて、本発明は一般式 II および III の異性体のフェナンスロピランを含む。



図式 II および III において、 $\text{R}^1$  から  $\text{R}^{13}$  は図式 I について特定された通りであり、 $\text{R}^{14}$  は  $\text{R}^6$  について特定された置換基から選択することができる。

式 I の 2 H-ナフト [1, 2, -b] ピラン化合物に加えて、本発明は一般式 IV および V の異性体の複素環ピランを含む。これらの化合物は、極めて速く退色する褐色または褐色／赤色のフォトクロミック化合物である。R<sup>5</sup> における水素以外の基の存在は着色状態の極めて速い脱色に再び必須であり、それとともにヘテロ原子は褐色または褐色／赤色の着色の原因である。



図式 IV および V において、R<sup>1</sup> から R<sup>14</sup> は図式 I について特定された通りであり、ヘテロ原子 X は O, S, NH、および例えば C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> ハロアルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> パーフルオロアルキル、ベンジル、フェニル、トシル、アミノ C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> アルキル、ヒドロキシ C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> アルキルで置換された N から選択することができる。

本発明の新規なピラン化合物によって示されるフォトクロミック性、すなわちその褐色、赤色／褐色の着色形態の高い誘導光学濃度および速い脱色は、これら

の化合物をポリマーホスト材料中に組み込んで前記ポリマーホスト材料にフォトクロミック性を与えるためのフォトクロミック材料として有用なものにする。本発明のフォトクロミック材料を含むポリマーホスト材料の応用例は、サングラスのレンズおよび眼科レンズ、光学ファイバーおよび乗り物たとえば乗用車の窓（サンルーフを含む）、航空機および船舶および建築用途たとえば家の窓およびフォトクロミックな「ステンドグラス」の窓を含む。

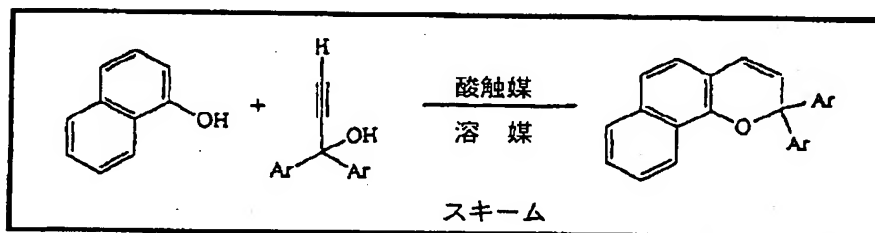
本発明のフォトクロミックなピランは、十分に確立された手順たとえば欧州特許 0 2 5 4 0 2 0 号または米国特許 5, 0 6 6, 8 1 8 号に記載されている手順により「プラスチック」のホスト材料に組み込まれる。

本発明のフォトクロミック材料の高い誘導光学濃度は、ポリマーホスト材料ま

たは溶液に有用な程度のフォトクロミズムを与えるために要するフォトクロミック材料の量を大幅に減らして、合成上の労力およびコストをかなり節約することを可能にする。さらに、本発明のフォトクロミック材料を少量だけ使用することは、材料自体の固有の色によりまたはフォトクロミック材料の使用による着色した疲労／劣化生成物の生成により、フォトクロミック材料が脱色状態に与えことがあり得るあらゆる望ましくない着色を結果的に減らすという副次的利点もある。

代表的なホスト材料は、光学的に透明なポリマー材料、例えばポリオール（ア릴カーボネート）モノマーのポリマー、ポリアクリレート例えばポリメチルメタクリレート、セルロースアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセートプロピオネート、セルロースアセートブチレート、ポリ（ビニルアセテート）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ（トリエチレングリコールジメチルアクリレート）、ポリ（ジエチレングリコールビス（ア릴カーボネート））および種々のコポリマー混合物である。

本発明のピラン化合物は、以下の反応スキームに基づく一般的な方法により調製することができる。



この一般的な方法論は、例えば、L. メルリニによる「複素環化学における進歩」、1975、18巻、ページ159、およびR. ガグリエルメッティによる「フォトクロミズム：分子および系」有機化学研究40、8章、H. ディールおよびH. ボウアスローレント編、エルセビアー、1990、またさらにいくつかの特許文献、例えば米国特許5,066,818号；米国特許4,990,287号、WO92/09593およびWO95/05382において詳細に説明

されている。上記のスキームに示されるプロバルギルアルコールの合成は、公知の方法、例えばT. F. ラトレッジ「アセチレン系化合物」、ラインホルト、ニューヨーク、1968で得られる。1-ナフトールおよび関連するヒドロキシ化合物は、市販品を入手できるかまたは公知の合成法もしくはこのような方法から派生した方法により得られる。1-ナフトールおよび関連するヒドロキシ化合物またはこれらの前駆体のいくつかは、化学文献に記載されている。例えば、エチル 1-アセトキシジベンゾチオフェン-3-カルボキシレート (Sグロノビッツら、Acta. Pharm. Suec., 1978, 15, 337参照)、および3-ヒドロキシプロピル-1-ナフトール (R. F. フランクら、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 761参照) である。1-ナフトールを調製するためにストッブ縮合を用いることも記載されている (有機反応1951, 6, 1参照)。酸触媒は、酸性アルミナ (ブロックマン1)、酢酸、トリフルオロ酢酸、シリカ、粘土 (例えばモンモリロナイト、トンシル) または酸性交換樹脂から選択することができる。

反応に頻繁に用いられる有機溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレンおよび比較的高沸点のアルカンを含む。

以下の例は本発明を説明するものであるが本発明を限定するものではない。

例1: メチル 2, 2-ビス (4-メトキシフェニル) -9-モルホリノー-2 H-ナフト [1, 2-b] ピラン-5-カルボキシレート

(a) エチル 4-アセトキシ-6-モルホリノー-2-ナフトエート

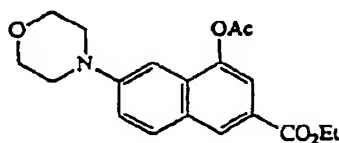
4-モルホリノベンズアルデヒド (11 g、57.5 mmol) およびコハク酸ジエチル (15.03 g、86.3 mmol) を無水エタノール (50 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を、激しく攪拌したナトリウムエトキシド (ナトリウム2.64 g、115 mmol から得られた) を無水エタノール (250 cm<sup>3</sup>) に溶解した温かい (約40-50℃) 溶液にN<sub>2</sub>中で45分かけて滴下して加えた。添加終了後に溶液を4時間還流し、その後室温まで冷却した。

この反応混合物を最初の体積の約1/5に減らし、得られた粘稠な油を水 (500 cm<sup>3</sup>) で希釈し、HCl (2M) で注意深く中和し、得られた二相混合物

を酢酸エチル ( $5 \times 50 \text{ cm}^3$ ) で抽出した。合わせた EtOAc 溶液を飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液 ( $5 \times 75 \text{ cm}^3$ ) で抽出した。合わせた  $\text{NaHCO}_3$  水溶液を  $\text{HCl}$  (2M) で注意深く中和し、得られた二相混合物を酢酸エチル ( $4 \times 75 \text{ cm}^3$ ) で抽出した。合わせた EtOAc 溶液を乾燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) し、留去して赤色／褐色の固体を得た。

前記の赤色／褐色の固体および無水酢酸ナトリウム (4.72 g、57.5 mmol) を無水酢酸 ( $100 \text{ cm}^3$ ) に溶解した溶液を3時間還流した。この溶液を室温まで冷却した後、水 ( $1200 \text{ cm}^3$ ) で希釈し、1.5時間攪拌した。得られた淡褐色の固体を真空ろ過により収集し、水 (約  $300 \text{ cm}^3$ ) でよく洗い、風乾した。

この固体を EtOAc／ヘキサンおよびノリット (活性炭) から再結晶し、エチル 4-アセトキシ-6-モルホリノ-2-ナフトエートを得た (収量 = 14.6 g、理論収量 = 19.75 g、73.9%、融点 =  $135 - 137^\circ\text{C}$  (補正せず))。

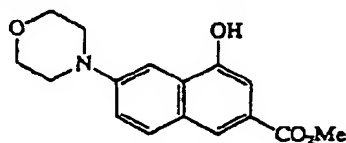


(b) メチル 4-ヒドロキシ-6-モルホリノ-2-ナフトエート

エチル 4-アセトキシ-6-モルホリノ-2-ナフトエート (12.0 g、34.9 mmol) および水酸化ナトリウム (8.4 g、210 mmol) を水 ( $200 \text{ cm}^3$ ) およびエタノール ( $40 \text{ cm}^3$ ) に溶解した溶液を  $80 - 90^\circ\text{C}$  に3時間保持した。冷却した溶液を水 ( $750 \text{ cm}^3$ ) に注ぎ、 $\text{HCl}$  (2M) で注意深く中和した。得られた懸濁液を EtOAc ( $5 \times 100 \text{ cm}^3$ ) で抽出した。合わせた抽出物を乾燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) し、留去して褐色の固体を得た。この固体を濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (約  $3 \text{ cm}^3$ ) を含むメタノール ( $200 \text{ cm}^3$ ) に溶解して5時間還流した。冷却した混合物を水 ( $900 \text{ cm}^3$ ) および飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液 ( $100 \text{ cm}^3$ ) で希釈した後、EtOAc ( $6 \times 50 \text{ cm}^3$ ) で抽出した。

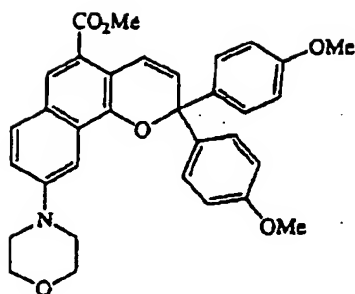


合わせた抽出物を飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液 ( $4 \times 100 \text{ cm}^3$ ) および水 ( $100 \text{ cm}^3$ ) で洗った。乾燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) した  $\text{EtOAc}$  の除去により淡褐色の固体を得て、これを  $\text{EtOAc}$  / ヘキサンから再結晶し、メチル 4-ヒドロキシ-6-モルホリノ-2-ナフトエートを得た (収量 = 5.14 g、理論収量 = 10.0 g、51.2%、融点 =  $231-233.5^\circ\text{C}$  (補正せず))。

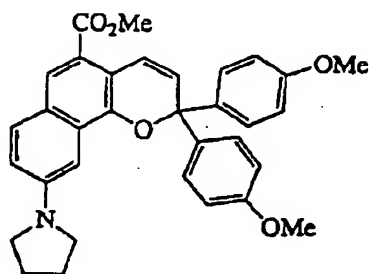


(c) メチル 2, 2-ビス (4-メトキシフェニル) -9-モルホリノ-2 H-ナフト [1, 2-b] ピラン-5-カルボキシレート

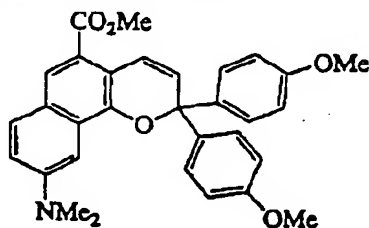
メチル 4-ヒドロキシ-6-モルホリノ-2-ナフトエート (1.0 g、3.5 mmol) および 1, 1-ジ (4-メトキシフェニル) プロパン-2-イン-1-オール (0.94 g、3.5 mmol) を酸性アルミナ (ブロックマン 1) (5.0 g) を含有するトルエン ( $45 \text{ cm}^3$ ) に溶解した溶液を 100 分間還流した。冷却した溶液をろ過し、アルミナを  $\text{EtOAc}$  ( $200 \text{ cm}^3$ ) でよく洗った。有機のろ過液を水酸化ナトリウム水溶液 (2M、 $2 \times 50 \text{ cm}^3$ ) および水 ( $100 \text{ cm}^3$ ) でよく洗った。乾燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) した  $\text{EtOAc}$  の除去により油を得て、これをシリカ上で 35%  $\text{EtOAc}$  / ヘキサンを溶離液として用いてフラッシュクロマトグラフィーにかけ、淡黄色の固体を得た。 $\text{EtOAc}$  / ヘキサンからの再結晶により、メチル 2, 2-ビス (4-メトキシフェニル) -9-モルホリノ-2 H-ナフト [1, 2-b] ピラン-5-カルボキシレートを得た (収量 = 0.28 g、理論収量 = 1.87 g、15%、融点 =  $153.5-155^\circ\text{C}$  (補正せず))。



例 2：メチル 2, 2-ビス (4-メトキシフェニル) -9-ピロリジノ-2 H-ナフト [1, 2-b] ピラン-5-カルボキシレート、融点=193-194℃ (補正せず)。この化合物は4-ピロリジノベンズアルデヒドから出発して上の例1と同様の手順により得られた。



例 3：メチル 2, 2-ビス (4-メトキシフェニル) -9-ジメチルアミノ-2 H-ナフト [1, 2-b] ピラン-5-カルボキシレート、融点=168-169℃ (補正せず)。この化合物は4-ジメチルアミノベンズアルデヒドから出発して上の例1と同様の手順により得られた。



例 4：メチル 11, 11-ジ (4-メトキシフェニル) -2-メチル-11 H-ピラノ [2, 3-b] カルバゾール-8-カルボキシレート

(a) エチル 1-アセトキシ-9-メチルカルバゾール-3-カルボキシレ

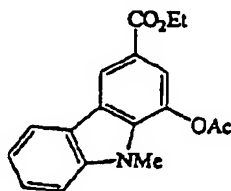
ート

1-メチルインドール-3-カルボキシアルデヒド (10.17 g、63.9 mmol) およびコハク酸ジエチル (11.7 g、67.1 mmol) を無水エタノール (50 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を、激しく攪拌したナトリムエトキシド (ナトリウム 2.93 g、128 mmol から得られた) を無水エタノール (300 cm<sup>3</sup>) に溶解した温かい (約 40–50 °C) 溶液に N<sub>2</sub> 中で 4.5 分かけて滴下して加えた。添加終了後に溶液を 48 時間還流し、その後室温で 64 時間放置した。

この反応混合物を最初の体積の約 1/5 に減らし、得られた粘稠な油を水 (700 cm<sup>3</sup>) で希釈し、濃 HCl で注意深く酸性化し、得られた二相混合物を酢酸エチル (5 × 100 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた EtOAc 抽出物を水 (100 cm<sup>3</sup>) で洗い、乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) し、留去して粘稠な橙色の固体を得た。

前記の固体および無水酢酸ナトリウム (5.24 g、63.9 mmol) を無水酢酸 (90 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を 3 時間還流した。この溶液を室温まで冷却した後、水 (1500 cm<sup>3</sup>) で希釈し、1.5 時間攪拌した。得られた淡褐色の固体を真空ろ過により収集し、水 (約 500 cm<sup>3</sup>) でよく洗い、風乾した。

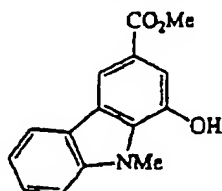
この固体を EtOAc/ヘキサンおよびノリット (活性炭) から再結晶し、エチル 1-アセトキシ-9-メチルカルバゾール-3-カルボキシレートを得た (収量 = 6.2 g、理論収量 = 19.9 g、32.6%、融点 = 123–125 °C (補正せず))。



(b) メチル 1-ヒドロキシ-9-メチルカルバゾール-3-カルボキシレート

エチル 1-アセトキシ-9-メチルカルバゾール-3-カルボキシレート (5.43 g、17 mmol) および水酸化ナトリウム (3.48 g、87 mmol) を水 (150 cm<sup>3</sup>) およびエタノール (40 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を 80-90 °C に 3 時間保持した。冷却した溶液を水 (400 cm<sup>3</sup>) に注ぎ、濃 HCl で注意深く酸住化した。得られた懸濁液を EtOAc (5×75 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた抽出物を乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) し、留去して橙色/褐色の固体を得た。この固体を濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (約 1 cm<sup>3</sup>) を含むメタノール (100

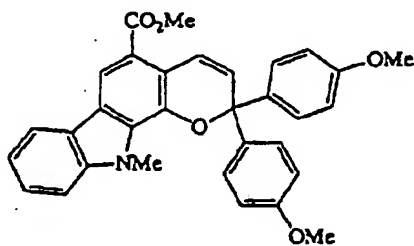
cm<sup>3</sup>) に溶解して 4 時間還流した。冷却した混合物を水 (500 cm<sup>3</sup>) で希釈し、EtOAc (4×50 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた抽出物を飽和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 (2×100 cm<sup>3</sup>) および水 (100 cm<sup>3</sup>) で洗った。乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) した EtOAc の除去により橙褐色の固体を得て、これを EtOAc/ヘキサンから再結晶し、メチル 1-ヒドロキシ-9-メチルカルバゾール-3-カルボキシレートを得た (収量 = 3.37 g、理論収量 = 4.45 g、75.7%、融点 = 204-206.5 °C (補正せず))。



(c) メチル 1,1,11-ジ(4-メトキシフェニル)-2-メチル-11-H-ピラノ[2,3-b]カルバゾール-8-カルボキシレート

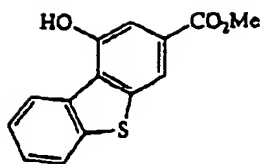
メチル 1-ヒドロキシ-9-メチルカルバゾール-3-カルボキシレート (1.0 g、3.9 mmol) および 1,1-ジ(4-メトキシフェニル)プロパン-2-イン-1-オール (1.05 g、3.9 mmol) を酸性アルミナ (プロックマン 1) (4.0 g) を含有するトルエン (45 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を 35 分間還流した。冷却した溶液をろ過し、アルミナを EtOAc (200 cm<sup>3</sup>) でよく洗った。有機のろ過液を水酸化ナトリウム水溶液 (2M、2×50 cm<sup>3</sup>) および水 (100 cm<sup>3</sup>) でよく洗った。乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) した EtOAc

cの除去により油を得て、これをシリカ上で25% EtOAc/ヘキサンを溶離液として用いてフラッシュクロマトグラフィーにかけ、淡橙色の固体を得た。EtOAc/ヘキサンからの再結晶により、メチル 11, 11-ジ(4-メトキシフェニル)-2-メチル-11H-ピラノ[2, 3-b]カルバゾール-8-カルボキシレートを得た(収量=1.10 g、理論収量=1.98 g、55.5%、融点=185.5-188.0℃(補正せず))。



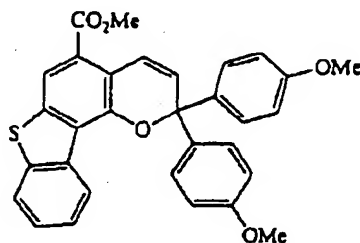
例5：メチル 2, 2-ジ(4-メトキシフェニル)-2H-ベンゾ[b]チエノ[2, 3-h][1]ベンゾピラン-5-カルボキシレート

(a) メチル 1-ヒドロキシジベンゾチオフェノン-3-カルボキシレート  
エチル 1-アセトキシジベンゾチオフェン-3-カルボキシレート (12.8 g、40.7 mmol) および水酸化ナトリウム (8.14 g、203.6 mmol) を水 (200 cm<sup>3</sup>) およびエタノール (50 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を80-90℃に3時間保持した。冷却した溶液を水 (600 cm<sup>3</sup>) に注ぎ、濃HClで注意深く酸性化した。得られた懸濁液をEtOAc (5×75 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた抽出物を乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) し、留去して褐色の固体を得た。この固体を濃H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (約1.5 cm<sup>3</sup>) を含むメタノール (150 cm<sup>3</sup>) に溶解して6時間還流した。冷却した混合物を水 (700 cm<sup>3</sup>) で希釈した後、EtOAc (5×50 cm<sup>3</sup>) で抽出した。合わせた抽出物を飽和NaHCO<sub>3</sub>水溶液 (3×100 cm<sup>3</sup>) および水 (100 cm<sup>3</sup>) で洗った。乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) したEtOAcの除去により暗褐色の固体を得て、これをEtOAc/ヘキサンから再結晶し、メチル 1-ヒドロキシジベンゾチオフェノン-3-カルボキシレートを得た(収量=6.07 g、理論収量=10.51 g、58%、融点=231.5-234℃(補正せず))。



(b) メチル 2, 2-ジ (4-メトキシフェニル) -2H-ベンゾ [b] チエノ [2, 3-h] [1] ベンゾピラン-5-カルボキシレート

メチル 1-ヒドロキシ-ジベンゾチオフェノン-3-カルボキシレート (1.0 g、3.87 mmol) および 1, 1-ジ (4-メトキシフェニル) プロパン-2-イン-1-オール (1.04 g、3.87 mmol) を酸性アルミナ (プロックマン 1) (4.0 g) を含有するトルエン (45 cm<sup>3</sup>) に溶解した溶液を 20 分間還流した。冷却した溶液をろ過し、アルミナを EtOAc (200 cm<sup>3</sup>) でよく洗った。有機のろ過液を水酸化ナトリウム水溶液 (2M、2×50 cm<sup>3</sup>) および水 (100 cm<sup>3</sup>) でよく洗った。乾燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) した EtOAc の除去により赤橙色の固体を得た。PhMe/EtOAc/ヘキサンからの再結晶により、メチル 2, 2-ジ (4-メトキシフェニル) -2H-ベンゾ [b] チエノ [2, 3-h] [1] ベンゾピラン-5-カルボキシレートを得た (収量 = 1.01 g、理論収量 = 1.97 g、51.2%、融点 = 205.5 - 207 °C (補正せず))。



比較例 1 : メチル 9-メトキシ-2, 2-ビス (4-メトキシフェニル) -2H-ナフト [1, 2-b] ピラン-5-カルボキシレート

(a) エチル 4-アセトキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート

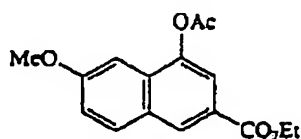
新たに蒸留した p-アニスアルデヒド (20 g、146.9 mmol) およびコハク酸ジエチル (38.4 g、220.3 mmol) を無水エタノール (50

$\text{cm}^3$ ) に溶解した溶液を、激しく攪拌したナトリムエトキシド (ナトリウム 6.75 g、293.8 mmol から得られた) を無水エタノール ( $450 \text{ cm}^3$ ) に溶解した温かい (約  $40-50^\circ\text{C}$ ) 溶液に  $\text{N}_2$  中で 45 分かけて滴下して加えた。添加終了後に溶液を 4 時間還流し、その後室温まで冷却した。

この反応混合物を最初の体積の約  $1/5$  に減らし、得られた粘稠な油を水 ( $700 \text{ cm}^3$ ) で希釈し、濃  $\text{HCl}$  で注意深く酸性化し、得られた二相混合物を酢酸エチル ( $5 \times 100 \text{ cm}^3$ ) で抽出した。合わせた  $\text{EtOAc}$  溶液を飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液 ( $6 \times 100 \text{ cm}^3$ ) で抽出した。合わせた  $\text{NaHCO}_3$  水溶液を濃  $\text{HCl}$  で注意深く酸性化し、得られた二相混合物を酢酸エチル ( $4 \times 100 \text{ cm}^3$ ) で抽出した。合わせた  $\text{EtOAc}$  溶液を乾燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) し、留去して黄色の流動性のある油を得た。

前記の黄色の油および無水酢酸ナトリウム (12.05 g、146.9 mmol) を無水酢酸 ( $180 \text{ cm}^3$ ) に溶解した溶液を 3 時間還流した。この溶液を室温まで冷却した後、水 ( $2000 \text{ cm}^3$ ) で希釈し、1.5 時間攪拌した。得られた淡褐色の固体を真空ろ過により収集し、水 (約  $500 \text{ cm}^3$ ) でよく洗い、風乾した。

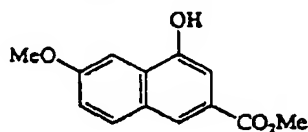
この固体を  $\text{EtOAc}$ /ヘキサンおよびノリット (活性炭) から再結晶し、エチル 4-アセトキシ-6-メトキシ-2-ナフトエートを得た (収量 = 21.2 g、理論収量 = 42.35 g、50%、融点 =  $103.5-104.5^\circ\text{C}$  (補正せず))。



(b) メチル 4-ヒドロキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート

エチル 4-アセトキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート (3.0 g、10.4 mmol) および水酸化ナトリウム (2.5 g、62.5 mmol) を水 ( $60 \text{ cm}^3$ ) およびエタノール ( $15 \text{ cm}^3$ ) に溶解した溶液を  $80-90^\circ\text{C}$  に 3 時間保持した。冷却した溶液を水 ( $400 \text{ cm}^3$ ) に注ぎ、濃  $\text{HCl}$  で注意深く酸

性化した。得られた懸濁液をEtOAc ( $5 \times 75 \text{ cm}^3$ ) で抽出した。合わせた抽出物を乾燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) し、留去して淡褐色の固体を得た。この固体を濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (約  $1 \text{ cm}^3$ ) を含むメタノール ( $50 \text{ cm}^3$ ) に溶解して4時間還流した。冷却した混合物を水 ( $500 \text{ cm}^3$ ) で希釈し、EtOAc ( $4 \times 50 \text{ cm}^3$ ) で抽出した。合わせた抽出物を飽和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液 ( $2 \times 100 \text{ cm}^3$ ) および水 ( $100 \text{ cm}^3$ ) で洗った。乾燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) したEtOAcの除去により淡褐色の固体を得て、これをEtOAc/ヘキサンから再結晶し、メチル 4-ヒドロキシ-6-メトキシ-2-ナフトエートを得た (収量 = 1.63 g、理論収量 = 2.41 g、68%、融点 =  $193-195^\circ\text{C}$  (補正せず))。



(c) メチル 9-メトキシ-2,2-ビス(4-メトキシフェニル)-2H-ナフト[1,2-b]ピラン-5-カルボキシレート

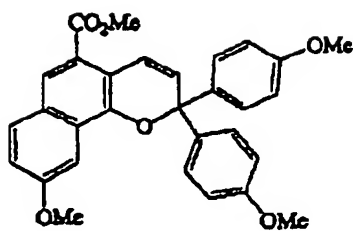
メチル 4-ヒドロキシ-6-メトキシ-2-ナフトエート (1.0 g、4.3 mmol) および 1,1-ジ(4-メトキシフェニル)プロパン-2-イン-1-オール (1.16 g、4.3 mmol) を酸性アルミナ (ブロックマン1) (4.0 g) を含有するトルエン ( $45 \text{ cm}^3$ ) に溶解した溶液を45分間還流した。冷却した溶液をろ過し、アルミナをEtOAc ( $200 \text{ cm}^3$ ) でよく洗った。有機のろ過液を水酸化ナトリウム水溶液 (2M、 $2 \times 50 \text{ cm}^3$ ) および水 ( $100 \text{ cm}^3$ ) でよく洗った。乾燥 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) したEtOAcの除去

により油を得て、これをシリカ上で25% EtOAc/ヘキサンを溶離液として用いてフラッシュクロマトグラフィーにかけ、淡黄色の固体を得た。EtOAc/ヘキサンからの再結晶により、メチル 9-メトキシ-2,2-ビス(4-メトキシフェニル)-2H-ナフト[1,2-b]ピラン-5-カルボキシレートを得た (収量 = 0.79 g、理論収量 = 2.08 g、38%、融点 =  $162.5-164.0^\circ\text{C}$  (補正せず))。



(23)

特表2001-518926



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/GB 98/00904													
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C07D311/92 C07D491/04 C07D495/04 C03C4/06 C08K5/15 C09K9/02 G02B5/23 G03C1/73 //(C07D491/04,311:00, 209:00), (C07D495/04,333:00,311:00) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC													
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07D C08K C03C C09K G02B G03C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)													
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X, Y</td> <td>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 97, no. 3, 31 March 1997 &amp; JP 08 295690 A (TOKUYAMA CORP), 12 November 1996 see abstract; formula I ---</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 5 458 814 A (A. KUMAR ET AL.) 17 October 1995 cited in the application see claims 1,5,6,12 ---</td> <td>1,10-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4 818 096 A (H. G. HELLER ET AL.) 4 April 1989 cited in the application see column 16, line 16 - line 23; claims 1,2,5,6 --- -/-</td> <td>1,10-12</td> </tr> </tbody> </table>		Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X, Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 97, no. 3, 31 March 1997 & JP 08 295690 A (TOKUYAMA CORP), 12 November 1996 see abstract; formula I ---	1	Y	US 5 458 814 A (A. KUMAR ET AL.) 17 October 1995 cited in the application see claims 1,5,6,12 ---	1,10-12	Y	US 4 818 096 A (H. G. HELLER ET AL.) 4 April 1989 cited in the application see column 16, line 16 - line 23; claims 1,2,5,6 --- -/-	1,10-12
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.											
X, Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 97, no. 3, 31 March 1997 & JP 08 295690 A (TOKUYAMA CORP), 12 November 1996 see abstract; formula I ---	1											
Y	US 5 458 814 A (A. KUMAR ET AL.) 17 October 1995 cited in the application see claims 1,5,6,12 ---	1,10-12											
Y	US 4 818 096 A (H. G. HELLER ET AL.) 4 April 1989 cited in the application see column 16, line 16 - line 23; claims 1,2,5,6 --- -/-	1,10-12											
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.													
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "d" document member of the same patent family													
Date of the actual completion of the international search 16 October 1998	Date of mailing of the international search report 03. 11. 98												
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 631 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hass, C												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/GB 98/00904

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indicator, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 990 287 A (I. BENNION ET AL.) 5 February 1991 cited in the application see claims 1,6	1,10,11
Y	RESEARCH DISCLOSURE, vol. 361, no. 35144, May 1994, pages 266-8, XP000453981 see scheme A; examples	1,12
P,X	WO 97 21698 A (PPG INDUSTRIES, INC.) 19 June 1997 see claims 1,2,6-10,12	1,8, 10-12
X	WO 96 04576 A (PPG INDUSTRIES, INC.) 15 February 1996 see claims 1,5-11 & US 5 514 817 A cited in the application	6,10-12
A	WO 94 20869 A (PPG INDUSTRIES, INC.) 15 September 1994 see claims 1,5-11	8,10-12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/GB 98/00904

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 2 (incomplete)  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:  
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

1. Claims: 1-5, 7, 10 (partly), 11 (partly), 12 (partly)
  2. Claims: 6, 10 (partly), 11 (partly), 12 (partly)
  3. Claims: 8, 9, 10 (partly), 11 (partly), 12 (partly)
1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the inventions first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

## Claims Nos.: 2 (incomplete)

According to claim 1, R7 and/or R9 represent an amino group. The definitions of R7 and R9 in claim 2, however, go beyond the definitions given in claim 1. The subject-matter of claim 2 where R7 and/or R9 is other than (unsubstituted) amino, has therefore only been searched incompletely.

Further note: The compounds of claim 6 are not comprised by claim 1, therefore the term "according to any preceding claim" causes confusion. The same applies to claim 8: The compounds of claim 8 are not comprised by claim 6, therefore the term "according to claim 6" is clearly wrong. Moreover, the compounds of claim 8 cannot be considered to be "naphtho-pyrans".

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/GB 98/00904

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5458814 A	17-10-1995	AU 1265895 A	27-06-1995
		WO 9516215 A	15-06-1995
		US 5573712 A	12-11-1996
		US 5650098 A	22-07-1997
		US 5651923 A	29-07-1997
US 4818096 A	04-04-1989	AU 598273 B	21-06-1990
		AU 7441687 A	24-12-1987
		BR 8703053 A	08-03-1988
		CA 1306643 A	25-08-1992
		DE 3787932 D	02-12-1993
		DE 3787932 T	24-02-1994
		EP 0250193 A	23-12-1987
		GB 2193005 A	27-01-1988
		IN 170758 A	16-05-1992
		JP 63047721 A	29-02-1988
		ZA 8704317 A	17-12-1987
US 4990287 A	05-02-1991	EP 0270644 A	15-06-1988
		WO 8707963 A	30-12-1987
		GB 2192071 A, B	31-12-1987
		JP 1500303 T	02-02-1989
WO 9721698 A	19-06-1997	US 5651923 A	29-07-1997
		AU 1288997 A	03-07-1997
WO 9604576 A	15-02-1996	US 5514817 A	07-05-1996
		AU 683181 B	30-10-1997
		AU 3211795 A	04-03-1996
		EP 0801750 A	22-10-1997
		JP 10503212 T	24-03-1998
WO 9420869 A	15-09-1994	US 5429774 A	04-07-1995
		US 5411679 A	02-05-1995
		US 5552091 A	03-09-1996

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 K 9/02		C 0 9 K 9/02	B
G 0 2 B 5/23		G 0 2 B 5/23	
G 0 2 C 7/10		G 0 2 C 7/10	
G 0 3 C 1/73	5 0 3	G 0 3 C 1/73	5 0 3
(72)発明者	ガブット、クリストファー・デビッド		
	イギリス国、ビーアール3・2ワイエス、		
	ランカシャー、プレストン、ノウル・グリ		
	ーン、ニュー・ロウ 7		
(72)発明者	ヘブウォース、ジョン・デビッド		
	イギリス国、ビーアール2・7イーアー		
	ル、ランカシャー、プレストン、フルウッ		
	ド、カーノウスティー・クローズ 2		
(72)発明者	バーティングトン、スティーブン・マイケ		
	ル		
	イギリス国、エイチディー7・4ピージ		
	ー、フッダースフィールド、ゴルカー、ウ		
	ッドロイド 48		
(72)発明者	コーンス、スティーブン・ニーゲル		
	イギリス国、エイチディー1・4ジェイエ		
	ヌ、フッダースフィールド、バドック、ピ		
	ーチ・ストリート 10		

## 【要約の続き】

